

ной смолы в воде // Известия АН БССР. Химия. 1990. №3. С.14-18.

5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г. Влияние электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты // Коллоидный журнал, 1984. Т. XLVI. Вып. 4. С. 749-753.

УДК 674.815-41

А.В. Торицин, В.М. Балакин, Е.О. Арефьев,
Н.Л. Тимошенко
(Уральская государственная лесотехническая академия)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНАМИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Синтезированы карбаминоформальдегидные смолы (КФС), модифицированные аминами. Исследованы свойства полученных КФС и древесностружечных плит (ДСтП) на их основе. Установлено, что применение первичных и вторичных аминов в качестве модифицирующей добавки улучшает физико-химические свойства смол и физико-механические показатели ДСтП.

В настоящее время для производства древесностружечных плит (ДСтП) применяется в основном карбаминоформальдегидная смола (КФС) КФ-МТ-15. Смола КФ-МТ-15 имеет соотношение карбамид : формальдегид = 1 : 1,2. Ее применение позволяет получить ДСтП класса эмиссии формальдегида Е2.

Одним из способов дальнейшего снижения выделения формальдегида из ДСтП без ухудшения физико-механических показателей является модификация КФС в процессе синтеза. Основные требования к модификаторам: способность участвовать в реакции сополиконденсации с карбамидом и формальдегидом и улучшать структуру смолы. Этим требованиям отвечают амины.

Нами были проведены исследования влияния различных аминов на свойства КФС. Использовались амины с различной основностью, разветвленностью, молекулярной массой и реакционной способностью (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики аминов

Название	Структура	Молекулярная масса	pKa [1]
Бензиламин (БА)	$C_6H_5-CH_2-NH_2$	107,16	9,34
Диметиламин (ДМА)	$(CH_3)_2-NH$	45,09	10,77
Диэтилентриамин (ДЭТА)	$H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_2-H$	103,16	
Моноэтаноламин (МЭА)	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	61,09	9,50
Триэтаноламин (ТЭ-ола)	$N-(CH_2-CH_2-OH)_3$	149,20	7,82
Триэтиламин (ТЭА)	$(C_2H_5)_3-N$	101,20	10,87
Этилендиамин (ЭДА)	$H_2N-(CH_2)_2-NH_2$	60,09	10,06

Амины вводились на первой стадии синтеза КФС при $pH = 8,0$ и температуре $t = 50...60^\circ C$ в количестве 6% от первой порции карбамида.

У полученных смол определялись известные физико-химические показатели: сухой остаток, время желатинизации, вязкость, смешиваемость с водой, массовая доля свободного формальдегида по ГОСТ 14231 -88. Кроме того, определялось содержание метиловых групп (йодометрическим способом). Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что модификация аминами в большинстве случаев приводит к уменьшению вязкости получаемых карбаминоформальдегидных смол, за исключением триэтиламина ТЭА. Вероятно, ТЭА образует ассоциаты с карбаминоформальдегидным олигомером за счет образования водородных связей, которые приводят к увеличению вязкости. Время желатинизации модифицированных смол по сравнению с КФ-МТ-15 остается без изменений. Смешиваемость с водой полученных смол резко возрастает.

Таблица 2

Физико-химические показатели модифицированных аминами смол

Условное обозначение	Сухой остаток, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Время желирования, с	Коэффициент рефракции К _р	Содержание свободного формальдегида, %	Содержание метильных групп, %	Предельная смешиваемость с водой
КФ-МТ-15	65	56	64	1,473	0,21	11,12	1 : 1
КФ-МТ-БА	65	26	50	1,467	0,18	16,95	1 : 10
КФ-МТ-ДМА	65	38	77	1,462	0,05	18,30	1 : 10
КФ-МТ-ДЭТА	63	51	64	1,478	0,27	16,50	1 : 10
КФ-МТ-МЭА	69	35	54	1,476	0,13	11,40	1 : 10
КФ-МТ-ТЭ-ола	63	24	57	1,461	0,13	17,32	1 : 10
КФ-МТ-ТЭА	68	66	71	1,480	0,14	16,45	1 : 10
КФ-МТ-ЭДА	69	35	54	1,478	0,04	18,50	1 : 10

Содержание свободного формальдегида уменьшается, а метилольных групп увеличивается.

Для смол, модифицированных бензиламином, триэтиламином, триэтиламино́м, и контрольной смолы КФ-МТ-15 были получены ИК-спектры [2]. По ИК-спектрам рассчитывалось количество метилольных и третичных аминогрупп. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Краткая характеристика функционального состава модифицированных карбаминоформальдегидных смол

Условное обозначение смолы	Содержание функциональных группировок в смоле, %	
	Метилольные группы	Третичные аминогруппы
КФ-МТ-15	10,4	25
КФ-МТ-БА	15,4	42
КФ-МТ-ТЭА	11,4	39
КФ-МТ-ТЭ-ола	16,8	28

При модификации смол аминами наблюдается увеличение содержания метилольных и третичных аминогрупп по сравнению с контрольной смолой.

На основе модифицированных смол были изготовлены в лабораторных условиях однослойные ДСтП.

Плиты изготавливались в следующих условиях: расход смолы - 12 %; отвердитель - 20%-ный раствор хлористого аммония, расход - 1 %; температура прессования - 150°C; давление - 2 МПа; время выдержки - 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические показатели для ДСтП определяли по ГОСТ 10632 - 88, выделение формальдегида из плит - по методу WKI при температуре 60°C в течение 4 ч. Характеристики плит, приведенные к плотности 700 кг/м³, представлены в табл. 4.

Аминосодержащие модификаторы уменьшают разбухание по толщине, водостойкость, токсичность по сравнению с КФ-МТ-15 и улучшают прочность при изгибе. Исключением является смола КФ-МТ-ТЭА в связи с тем, что триэтиламин в соконденсации с карбамидом и формальдегидом не участвует, а является ингибитором процессов отверждения.

Таблица 4

Таблица 4
Физико-механические показатели ДСтП при плотности 700 кг/м³

Условное обозначение смолы	Влажность, %	Разбухание по толщине, %	Водопоглощение, %	Содержание свободного формальдегида в плите, мг/100 г плиты	Прочность при изгибе, МПа
КФ-МТ-15	4,2	26	65	18,4	22,5
КФ-МТ-БА	4,8	25	59	14,8	29,0
КФ-МТ-ДМА	4,3	25	62	12,6	26,8
КФ-МТ-ДЭТА	3,9	26	63	17,2	28,5
КФ-МТ-МЭА	4,3	26	67	13,8	22,5
КФ-МТ-ТЭ-ола	3,9	13	65	7,4	26,8
КФ-МТ-ТЭА	3,9	34	69	13,4	18,5
КФ-МТ-ЭДА	4,3	22	63	13,5	29,4

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать выводы о влиянии первичных, вторичных и третичных аминов, применяемых в качестве модификатора в процессе синтеза, на физико-химические показатели смол, а также на физико-механические свойства ДСтП, полученных на их основе. Токсичность плит, полученных на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной триэтаноломином (КФ-МТ-ТЭ-олА), соответствует классу эмиссии Е1.

Литература

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л.: Химия, 1964. 79 с.
2. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. канд. хим. наук / НИИПМ НПО «Пластмассы». М., 1988.

УДК 674.815-41

Т.С. Выдрина, В.Г. Бурындин, В.В. Глухих,
А.П. Попова
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

ПОИСК УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАНЕРЫ КЛАССА Е1

Изучением функционального состава, свойств карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) и фанеры в зависимости от условий синтеза модифицированных КФО показана необходимость пониженного исходного мольного соотношения карбамида (К) к формальдегиду (Ф), глубокой степени конденсации на кислой стадии и конечного мольного соотношения К:Ф=1:1,4 для получения фанеры класса Е1 с высокими физико-механическими свойствами.

Согласно результатам работ [1,2] низкая токсичность, хорошая клейкость и прочность наблюдаются у древеснокомпозиционных материалов на основе карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО) с повышенным содержанием метиленовых связей - CH_2 - [1], с преоб-